Ver 1.15

On-line マイクロ反応サンプラー

(P/N PY1-1050)

取扱説明書

フロンティア・ラボ 株式会社

www.frontier-lab.com

ご使用の前に

1. フロンティア・ラボ製 On-line マイクロ反応サンプラーをお買い上げ頂きまして、誠にありがとうございます。本装置の性能を十分に発揮させるために、ご使用前に本取扱説明書をお読みください。

2. この取扱説明書は、On-line マイクロ反応サンプラーにおける一般的な事項、装置の操作、メインテナンス、故障診断、その他関連項目を記載しております。実際のご使用には、関連する弊社製品、ならびに各社の GC や GC/MS の取扱説明書も併せてご参照ください。

製品保証規定

フロンティア・ラボは、弊社製品の故障・不具合について、別紙の製品保証規定に従い保証します。製品保証規定は、弊社ホームページからもご覧いただけます。

製品のサポート期限

弊社製品の消耗部品、保守部品の供給ならびに点検・修理などのサポート期限は、原則として、製品の販売終了後 **7 年間**となっております。但し、部品の製造メーカーから購入している電子部品等については、これらのメーカーの製造中止後の対応ならびに弊社で確保した在庫の変動などにより製品の販売終了後 7 年以内であっても保守部品の供給ができなくなる場合があります。

安全な取り扱いについて

本製品を正しく安全に取り扱うため、本製品の操作にあたっては本書の安全注意事項を必ずお守りください。本書で指定していない方法で使用した場合は、本製品の保護機能が損なわれることがあります。なお、これらの注意に反した使用により生じた障害については、フロンティア･ラボ株式会社は一切の責任を負いかねます。

警告表示の分類

本取扱説明書および製品には、以下の警告や注意の表示(又はラベル)が貼付されています。これらの表示がある場合に誤った取り扱いをすると、身体および製品に重大な危険を生ずる可能性がある事を示しています。

警告や注意の表示は以下のように使い分けています。これらの表示の内容をよく理解し、指示を守ってください。

警告

この表示を無視して誤った取り扱いをすると、使用者が死亡又は重症を負う可能性があると思われる事項を示しています。

注意

この表示を無視して誤った取り扱いをすると、使用者が障害を負うことが想定される内容、および物的損害の発生が想定される事項を示しています。

その他、取り扱い上重要な情報は [　　] で囲って表示します。

警告

一般的に試薬の添加量は 5 μL 程度で十分です。試薬の添加量は 5 μL 以下とし、ガラスカプセルの加熱温度は 400℃以下としてください。
加熱炉温度を 400℃以上に設定して使用すると、ガラスカプセル内の圧力が高くなり過ぎ、封管時のガラスの溶融状態によっては、破裂する可能性があります。

警告

パイロライザーの石英熱分解管を付属のステンレス熱分解に交換してご使用ください。ガラスカプセルを破砕した時の圧力で石英熱分解管が破損する場合があります。

注意

加熱後はサンプラー先端部が高温になっていますので、取り扱いにご注意ください。

注意

破砕したガラスカプセルの破片は鋭利で危険ですので、取り扱いにご注意ください。

梱包内容物リスト

お届け致しました出荷内容物を据え付け前にご確認ください。 万が一以下のリストと内容物が異なる、あるいは欠品がある場合は、お手数ですが弊社代理店までご連絡ください。

PY1-1050

On-lineマイクロ反応サンプラー（1台）
[オーリングS4（2個）、反応チャンバー（1本）付き]

PY1-7052

マニュアル CD（PDF） □
検査成績書 □

UV1-3802

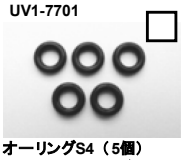
サンプラー置き台（1台）

PY1-1050 PARTS BOX

PY1-5311

反応チャンバー（1本）

UV1-7701

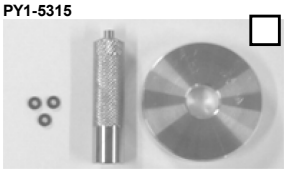


オーリングS4（5個）
(Re-order:UV1-7701、10個入り)

PY1-5113

反応ガラスカプセルB
（40本）

PY1-5315



ガラスカプセル封管用アッセンブリ（1式）
[オーリングS3（3個）付、Re-order:PY1-5319、20個]

ステンレス製熱分解管（2本）
（Reorder:PY1-3321、1本）

目次

ご使用の前に …… A-2
製品保証規定 …… A-2
製品のサポート期限について …… A-2
安全な取り扱いについて …… A-3
梱包内容物リスト …… A-5
目次 A-6
第 1 章 On-line マイクロ反応サンプラーについて …… 1-1
1.1 On-line マイクロ反応サンプラーの機能について …… 1-1
1.2 圧力と温度の関係 …… 1-1
第 2 章 仕様 …… 2-1
2.1 取り付け可能なパイロライザー …… 2-1
2.2 使用可能なガラスカプセル …… 2-1
2.3 加熱炉最高設定温度 …… 2-1
2.4 添加可能な試薬量 …… 2-1
第 3 章 サンプラーの構造および名称 …… 3-1
3.1 サンプラーの構造 …… 3-1
3.2 キャリヤーガス流路の自動切換え …… 3-2
第 4 章 操作方法 …… 4-1
4.1 試料の準備 …… 4-1
4.2 ガラスカプセルの装着 …… 4-4
4.3 サンプラーのパイロライザーへの取り付け …… 4-4
4.4 サンプラーでの反応 …… 4-5
4.5 反応生成物の GC 分析 …… 4-5
4.6 サンプラーの取り外し …… 4-5
4.7 パイロライザーの設定 …… 4-6
4.8 GC オーブンを用いた反応方法 …… 4-8
4.9 測定例 …… 4-9
第 5 章 メンテナンス …… 5-1
5.1. サンプラー先端部および反応チャンバー …… 5-1
5.2. パイロライザーニードル部 …… 5-2
5.3. パイロライザーステンレス熱分解管 …… 5-2
第 6 章 性能確認 …… 6-1
第 7 章 トラブルシューティング …… 7-1
消耗部品リスト …… Appendix-1

第 1 章 On-line マイクロ反応サンプラーについて

1.1 On-line マイクロ反応サンプラーの機能について

水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）などの有機アルカリ試薬共存下での反応熱分解ＧＣ分析は、縮合系ポリマーの精密な構造解析法として、現在では生産現場における品質管理などにも使用されています。しかし、ポリアミドなどの組成分析においては、反応分解ー誘導体化反応が不十分であり、この方法では解析不可能でした。一方、密閉容器を用いた加熱・加圧下における反応分解法は、この問題点を改善する方法として期待されますが、一般的にある程度の多量の試料と、安全に配慮した反応装置が必要です。さらに、反応液の分析は基本的にオフラインで行われていたため、これをオンライン分析化することが望まれていました。そこで、弊社では、多機能分解装置をベースに、オンライン分析が可能な試料導入部（On-line マイクロ反応サンプラー）を開発いたしました。

1.2 圧力と温度の関係

参考として、メタノールおよび水を溶媒として用いた場合の、ガラスカプセル内の温度と圧力との関係を Fig 1.1 および Fig. 1.2 に示します。

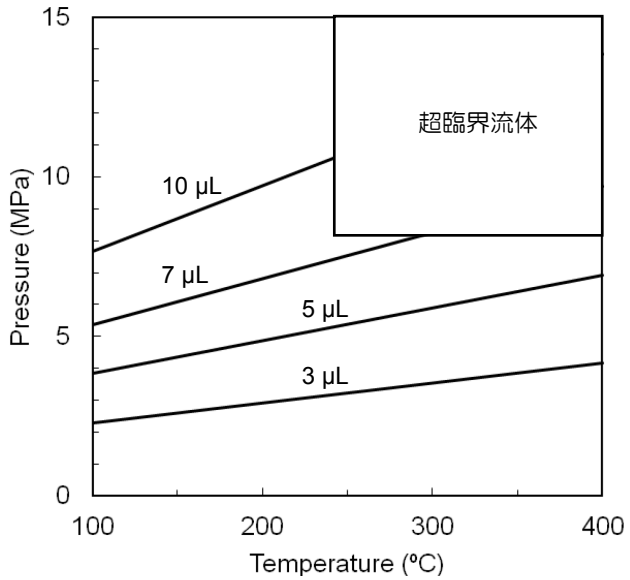


Fig. 1.1 メタノールを各量用いた場合の温度と圧力との関係
（ガラスカプセルの容積を 100 μL として計算した値）

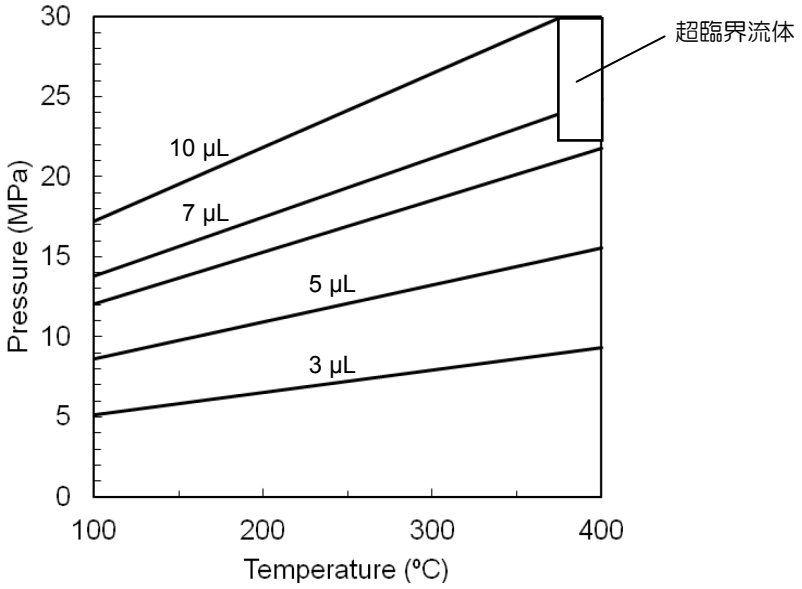


Fig. 1.2 水を各量用いた場合の温度と圧力との関係
（ガラスカプセルの容積を 100 μL として計算した値）

警告

一般的に試薬の添加量は 5 μL 程度で十分です。試薬の添加量は 5 μL 以下とし、ガラスカプセルの加熱温度は 400℃以下としてください。
ガラスカプセル内の圧力が高くなり過ぎ、封管時のガラスの溶融状態によっては、破裂する可能性があります。

警告

パイロライザーの石英熱分解管を付属のステンレス熱分解に交換してご使用ください。ガラスカプセルを破砕した時の圧力で石英熱分解管が破損する場合があります。

第 2 章 仕様

2.1 取り付け可能なパイロライザー

マルチショット・パイロライザー (EGA/PY-3030D)

ダブルショット・パイロライザー (PY-2020iD*)

シングルショット・パイロライザー (PY-3030S , PY-2020iS*)

*PY-2020iD と PY-2020iS は、サンプラーベースの改造が必要となります。

警告

パイロライザーの石英熱分解管を付属のステンレス熱分解管に交換してご使用ください。ガラスカプセルを破砕した時の圧力で石英熱分解管が破損する場合があります。

2.2 使用可能なガラスカプセルのサイズ

外径 2.5 mm, 長さ 25~34 mm

2.3 加熱炉最高設定温度

最大 400℃

2.4 添加可能な試薬量

最大 10 µL

警告

5 µL 以上の添加量では、封管の仕方により反応中にガラスカプセルが破裂する可能性があります。GC のオーブン内で反応を行う場合には、ガラスカプセルを一本ずつアルミホイルで包んで、ビーカーに入れて、反応を行ってください。破裂した際のガラスの飛散を防ぐことができます。詳細は 4.8 項をご参照ください。

第 3 章 サンプラーの構造および名称

3.1 サンプラーの構造

On-line マイクロ反応サンプラーの構造と各部の名称を Fig. 3.1 に示します。

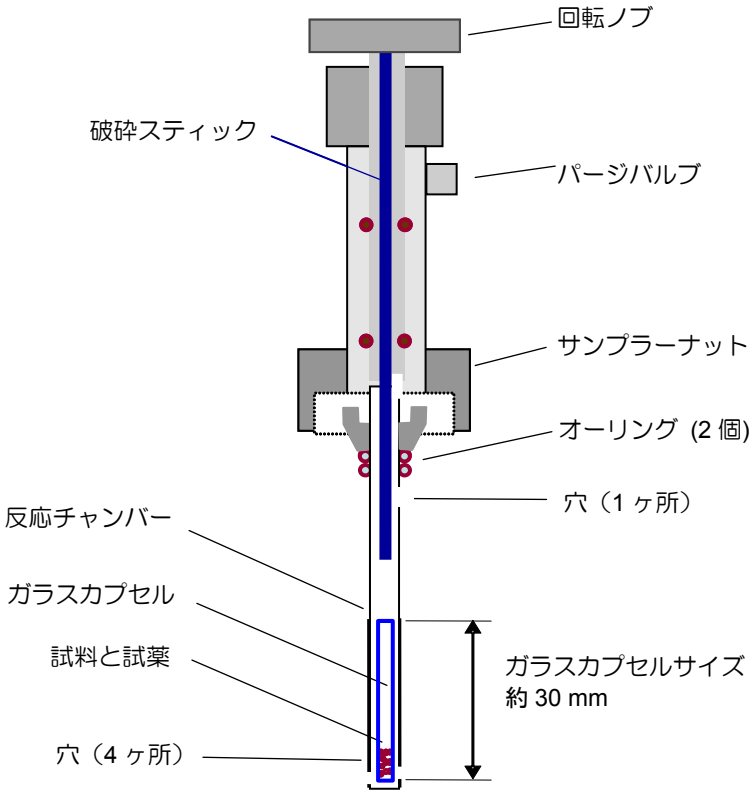


Fig. 3.1 On-line マイクロ反応サンプラーの構造と各部の名称

3.2 キャリヤーガス流路の自動切換え

On-line マイクロ反応サンプラーをパイロライザーに取り付けた時の、キャリヤーガス流路の自動切換えについて説明します

パイロライザーにサンプラーを取り付け、サンプラーを引き上げた状態では、キャリヤーガスはサンプラーベースの横から、熱分解管へと流れます（Fig. 3.2 左）。一方、サンプラーを押し下げた状態では、キャリヤーガスはサンプラー管内を流れ、下部の穴から排出されます（Fig. 3.2 右）。

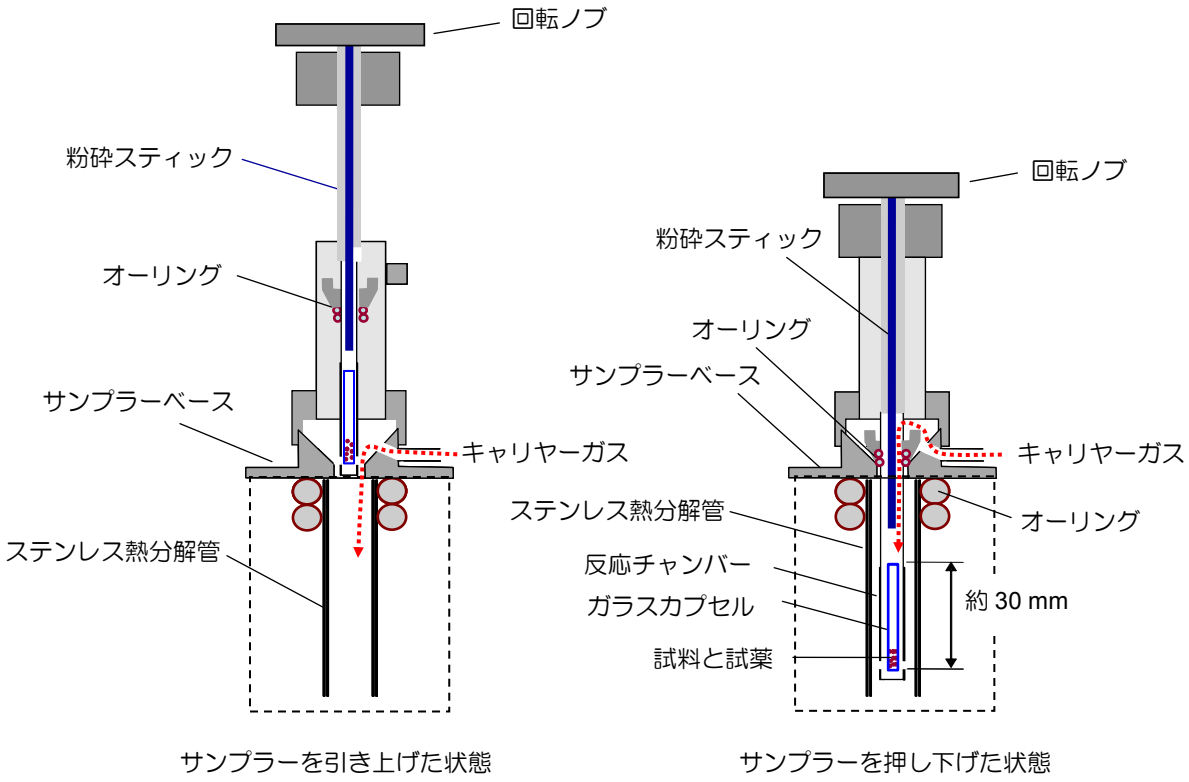


Fig. 3.2 キャリアガス流路の切換え

第 4 章 操作方法

サンプラーを使用した分析手順を示します。なお、本マニュアルの CDROM に操作ビデオがございます。また、同操作ビデオは、弊社ウェブサイトでもご覧いただけます。

警告

パイロライザーの石英熱分解管を付属のステンレス熱分解管に交換してご使用ください。ガラスカプセルを破砕した時の圧力で石英熱分解管が破損する場合があります。

注意

加熱後はサンプラー先端部が高温になっていますので、取り扱いにご注意ください。

4.1 試料の準備

ガラスカプセルへの試料および反応試薬の封管について説明します。

（1） 封管治具（ホルダー）を冷凍庫内で十分冷却してください。

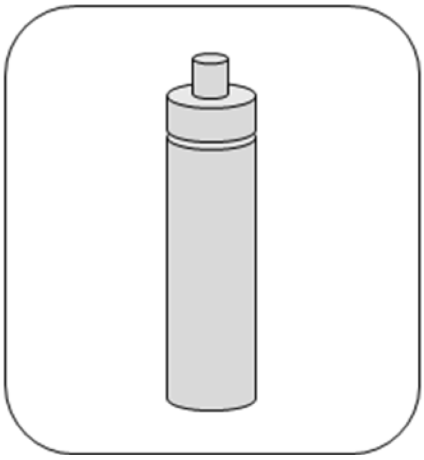


Fig. 4.1 封管治具（ホルダー）

（2）試料と反応試薬をガラスカプセル内に入れます。(Fig 4.2 Step 1)

（3）封管治具上部を回転して緩めて、ガラスカプセルを治具に入れ、封管治具上部を締めます。(Fig 4.2 Step 2)

（4）封管治具をベースに入れ、倒れないように固定します。(Fig 4.2 Step 3)

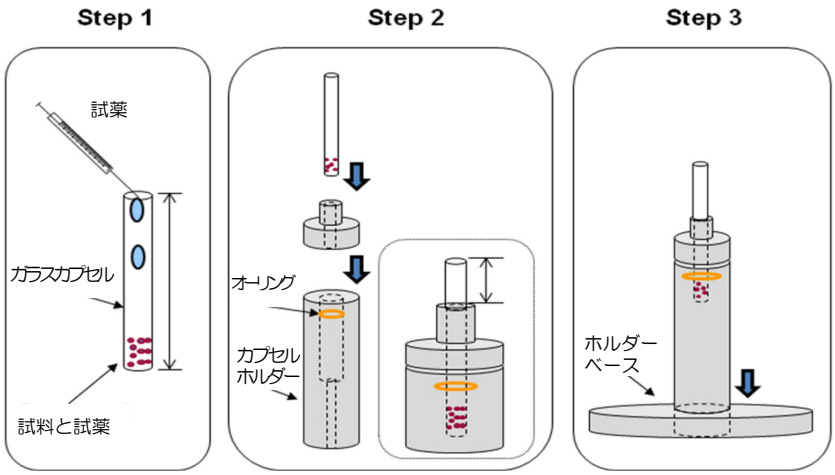


Fig. 4.2 封管の方法 (Step 1~3)

（5） 封管治具の上部に出ているガラスカプセル中央付近をバーナーで加熱します。ガラスが軟らかくなったらピンセットで上方に引き延ばし、ガラスカプセルの中央付近を細くします。バーナーの火を遠ざけて、ガラスカプセルを冷やします。(Fig 4.3 Step 4)

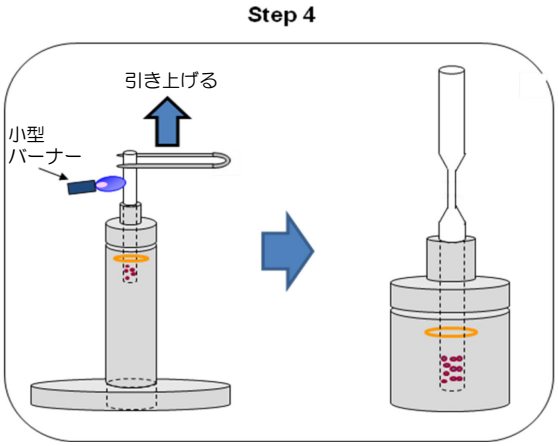


Fig. 4.3 封管の方法 (Step 4)

（6） ガラスカプセルの細くなった部分をバーナーで加熱し、ピンセットでガラスカプセル上部を引き離し、封管します。ただし、封管部分を過度に加熱しますと、ガラスカプセル内の気体が膨張して、穴があいてしまうので、適度に加熱してください。封管する先端部分は、十分加熱して穴が開いていないことを確認してください。(Fig 4.4 Step 5)

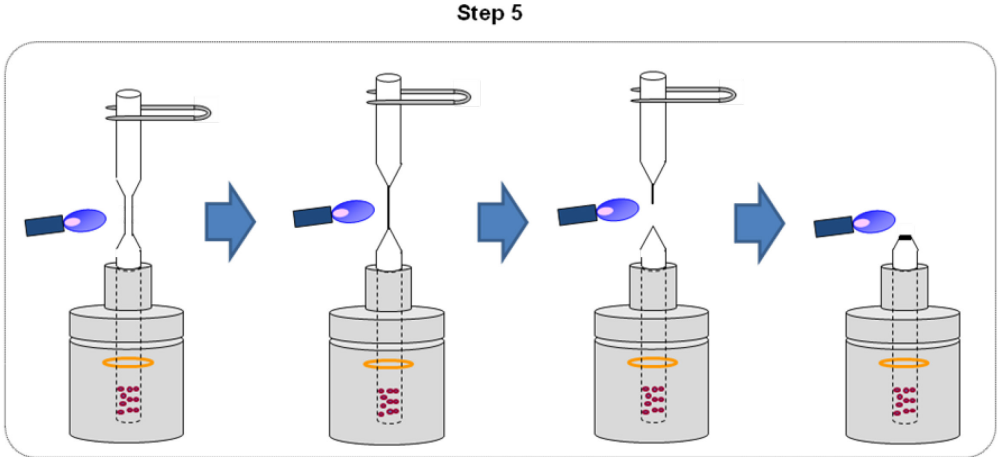


Fig. 4.4 封管の方法 (Step 5)

（注）封管後のガラスカプセルの長さは、34 mm 以内となるように封管してください。34 mm 以上では反応チャンバーに入らなくなることがありますので、ご注意ください。

注意

加熱後はサンプラー封管治具上端部が高温になっていることがありますので、取り扱いにご注意ください。

注意

ガラスカプセル封管後の破片は鋭利ですので、取り扱いにご注意ください。

4.2 ガラスカプセルの装着

サンプラー先端部から反応チャンバーを外します。回転ノブを回転させ、サンプラー先端部から破砕スティックを引き上げ、見えない状態にしておきます。反応チャンバー内にガラスカプセルを入れ、反応チャンバーをサンプラー先端部に取り付けます。ガラスカプセルや反応チャンバーを素手で触った場合には、溶媒等で拭いてください。

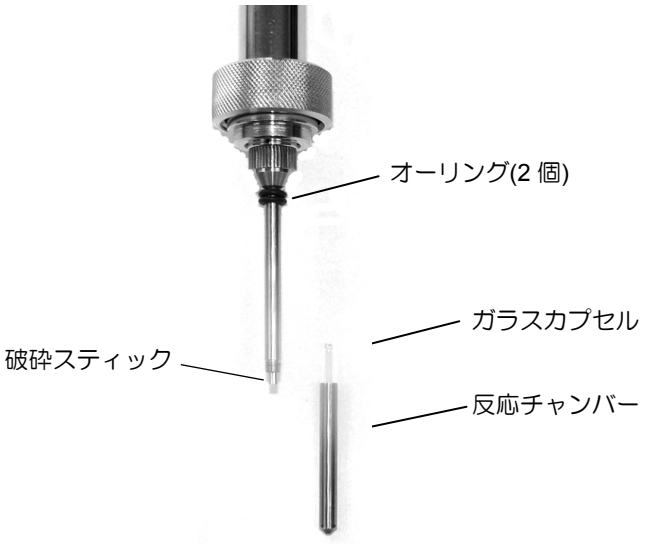


Fig. 4.5 サンプラー先端部：反応チャンバー内にガラスカプセルを入れた状態

4.3 サンプラーのパイロライザーへの取り付け

サンプラーの上部スライド部を引き上げた状態（Fig 4.6 左）でパイロライザーに取り付けます。

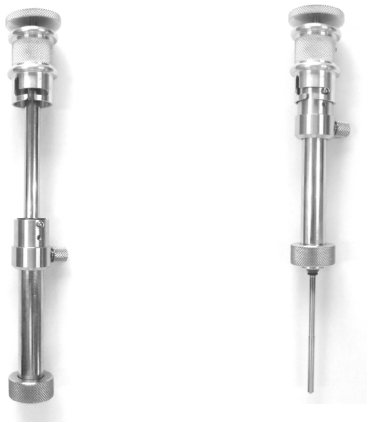


Fig 4.6 サンプラー上部を引き上げた状態（左）と押し下げた状態（右）

4.4 サンプラーでの反応

サンプラー上部のスライド部を押し下げて、サンプラー先端部を加熱炉内に挿入します。スライド部が注入口の圧力で押し上げられないように、'B'と表示されたスリット部へ回転して固定します（Fig. 4.7）。加熱炉内で所望する温度と時間で反応させます。

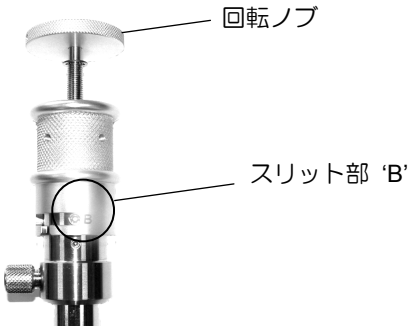


Fig. 4.7 サンプラー上部スライド部の固定

警告

一般的に試薬の添加量は 5 µL 程度で十分です。試薬の添加量は 5 µL 以下とし、ガラスカプセルの加熱温度は 400℃以下としてください。
ガラスカプセル内の圧力が高くなり過ぎ、封管時のガラスの溶融状態によっては、破裂する可能性があります。

4.5 反応生成物のＧＣ分析

反応終了後、回転ノブを時計回りに回転して破砕スティックを押し下げ、ガラスカプセルを破砕します。破砕と同時に GC 分析を開始します。

4.6 サンプラーの取り外し

GC 分析が終了し、オーブン温度が下がったら、サンプラーを取り外します。サンプラー先端部が冷えた後に反応チャンバーを外し、反応チャンバー内のガラスの破片を取り出して、溶媒でクリーニングしてください。

注意：サンプラーを初めて使用する場合には、サンプラー由来の化合物が観測されることがあります。使用温度に加熱したパイロライザーにサンプラーを取り付け、ブランクを測定してから、ご使用ください。

4.7 パイロライザーの設定

パイロライザーの制御には、Double-Shot メソッドをご利用ください。

注意

加熱炉の温度が高温の状態でガラスカプセルを破砕しますと、ガラスカプセル内が高圧であるため、GC の注入口の圧力制御が不安定になることがあります。データの再現性を向上するためには、加熱炉を冷却後にガラスカプセルを破砕し、GC 分析を開始する方法が有効です。

(1) Double-Shot メソッドを使用した場合の設定例 1

Fig. 4-8に、250℃で10分間反応させる場合の設定例を示します。この設定例では、250℃にて反応後、60℃まで冷却して、ガラスカプセルを破砕し、熱脱着分析する方法を示しています。反応させるメソッドと熱脱着分析するメソッドの、2つのDouble-Shotメソッドを組み合わせて、反応・分析します。

まず、Fig. 4-8に反応用のメソッドの設定例を示します。Accessories のSettingメニューにて、SS（選択的試料導入装置）にチェックを入れてください。Samplingの設定では、TD 1stのSamplingのチェックをはずしておきます。プログラムをスタートし、“Ready for desorption”のダイアログボックスが表示されたら、60℃に設定した加熱炉内に反応サンプラーを挿入し、“Start”ボタンをクリックします。加熱炉は60℃から250℃まで、急速に昇温されます。反応終了後、プログラムは終了し、加熱炉の温度は、初期温度の60℃まで冷却されます。Samplingの設定がOFFになっていますので、GCはスタートしません。

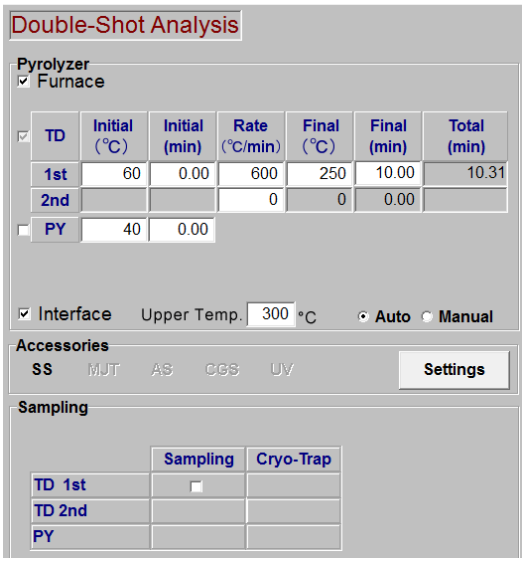


Fig. 4-8 反応メソッドの設定

次に、Fig. 4-9に分析のステップの設定例を示します。加熱炉温度が初期温度の60℃まで冷却されてから、分析を行います。Samplingの設定では、TD 1stのSamplingのチェックを入れておきます。プログラムをスタートし、“Ready for injection”のダイアログボックスが表示されたら、回転ノブを時計回りに回転して破砕スティックを押し下げ、ガラスカプセルを破砕します。破砕と同時に、”Start”ボタンを押します。加熱炉は60℃から250℃まで昇温され、熱脱着終了後に、GCにスタート信号が送られ、GC分析が開始します。

低沸点化合物について分析が必要な場合などは、クライオトラップを併用してください。

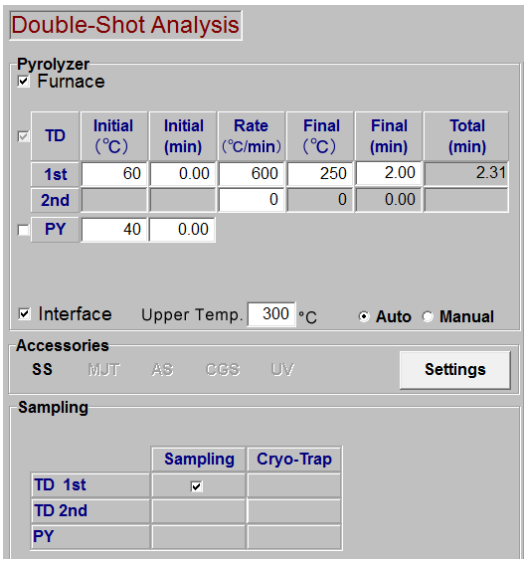


Fig. 4-9 分析メソッドの設定例

(2) Double-Shot メソッドを使用した場合の設定例 2

この設定例は、反応した温度にてガラスカプセルを破砕する場合です。Fig. 4-10に、250℃で10分間反応させる場合の設定例を示します。プログラムをスタートし、“Ready for desorption”のダイアログボックスが表示されたら、反応温度に設定した加熱炉内に反応サンプラーを挿入し、“Start”ボタンをクリックし反応させます。反応終了後、“Prepare for pyrolysis step”のダイアログボックスが表示されます。回転ノブを時計回りに回転して破砕スティックを押し下げ、ガラスカプセルを破砕します。破砕と同時に、”No”ボタンを押してGC分析を開始します。

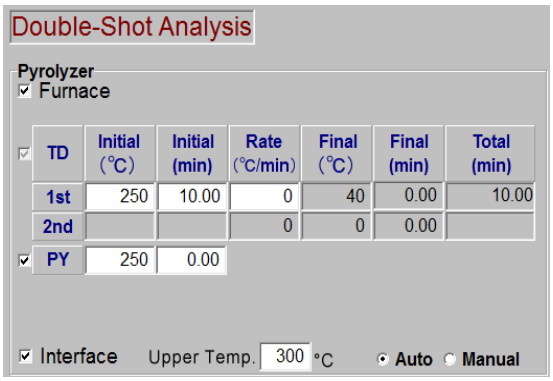


Fig. 4-10 Double-Shot メソッドを使用した場合の分析例

4.8 GC オーブンを用いた反応方法

複数のガラスカプセルを加熱して反応したい場合には、GC オーブンなどを利用する方法があります。GC オーブン中にて、所望の温度と時間にて加熱したのちに、反応サンプラーのチャンバーに入れ、ガラスカプセルを破砕して、GC 分析を行ってください。

5μL 以上の添加量では、封管の仕方により、反応中にガラスカプセルが破裂する可能性があります。GC のオーブン内で反応を行う場合には、ガラスカプセルを一本ずつアルミホイルで包んで、ビーカーに入れて、反応を行ってください。破裂した際のガラスの飛散を防ぐことができます。Fig. 4-11 にガラスカプセルの包み方の例を示します。容量が小さいので安全性に問題はありません。

Fig.4-11 ガラスカプセルの包み方

4.9 測定例

On-line マイクロ反応サンプラーを用いた測定例として、ナイロン 6.6 の反応熱分解 GC クロマトグラムを Fig. 4-12 に示します。ナイロン 6,6 の構造を的確に反映するモノマー情報（ジアミンとアジピン酸エステル）が明確に示されています。

＜分析条件＞

試料：Nylon 6.6、40 µg

反応試薬：TMAH 25wt%メタノール溶液 10 µL

Py 加熱炉温度: 300°C、Py-GC ITF 温度：320°C

反応時間: 1 hr

GC: 40 (2min)~320°C (20°C/min), キャリヤーガス： He 1 mL/min

分離カラム: Ultra ALLOY^{+}-5 (5%フェニル 95%ジメチルポリシロキサン

長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 µm、フロンティア・ラボ社製)

カラム流量 ：He 1.0 mL/min

スプリット比 ：1/100

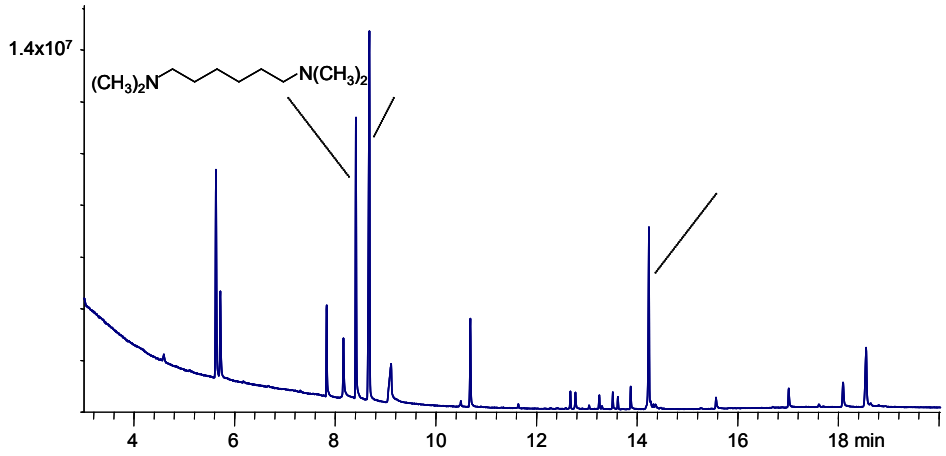


Fig. 4-12 ナイロン 6.6 の反応熱分解 GC クロマトグラム

第 5 章 メンテナンス

5.1. サンプラー先端部および反応チャンバー

Fig.5.1 に示すように、'A'と表示されているスリット側へサンプラーを押し下げてください。サンプラー先端部をはずして（Fig. 5.2）、ガラスの破片などを取り除き、溶媒でクリーニングしてください。

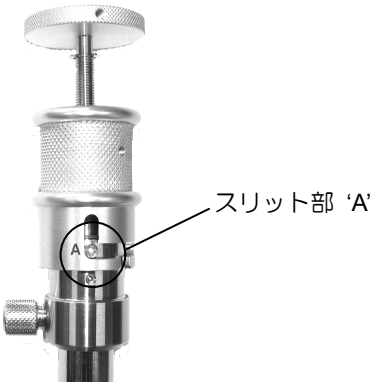


Fig 5.1 サンプラー上部

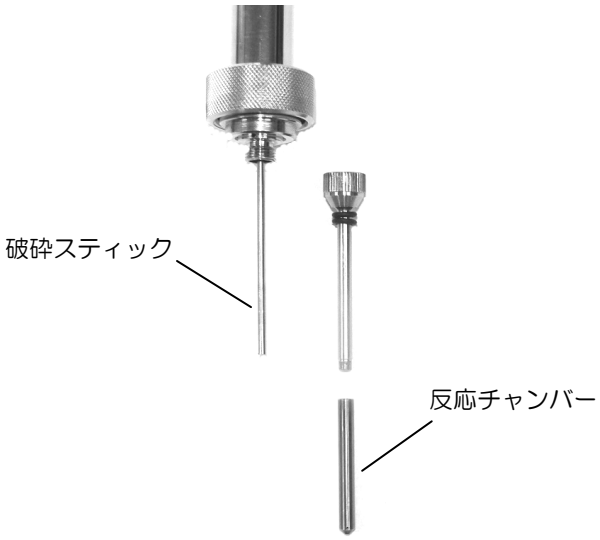


Fig 5.2 サンプラー先端部

5.2. パイロライザーニードル部

破砕したガラスカプセルの微粉末が、サンプラー先端部の穴から排出されて、パイロライザーのニードル部に詰まることがあります。そのため、定期的にクリーニングまたは交換を行ってください。また、GC 注入口に挿入するライナー（インサート）に石英ウールを詰めることをお勧めします。

5.3. パイロライザーステンレス熱分解管

ステンレス熱分解管には、ガラスの破片や微粉末が付着します。それらを取り除いてから、溶媒でクリーニングをしてください。また、必要に応じて GC オーブンなどを用いて加熱（最高 400℃）してクリーニングをしてください。

第 6 章 性能確認

マイクロ反応サンプラーを用いて、食用油に含まれる脂肪酸をメタノール中で反応させ、その脂肪酸メチル誘導体のピークを確認します。

食用油のジクロロメタン溶液 5 µL（1 µg/µL）をマイクロ反応ガラスカプセルに採取し、ジクロロメタンを乾燥させた後、メタノールを 5 µL 添加し、封管します。マイクロ反応サンプラーをパイロライザーに取り付け、以下の分析条件で反応させた後に、サンプラー上部のノブを時計回りに回して破砕スティックを押し下げてガラスカプセルを破砕して、オンライン GC 分析を行います。

Fig. 6.1 に示すように、脂肪酸メチル誘導体のピークが観測されることを確認してください。
なお、ピークの相対強度比は、食用油の種類に依存します。

分析条件

試料　　：サラダ油 5 µg + メタノール 5 µL (NaOH 0.01 wt%)
反応温度　：200℃ (10 min)、 TD: 60→270℃
GC オーブン：60 (3)→220℃（50ºC/min, 5.5 min）
（加熱炉の温度 60℃にてガラスカプセルを破砕し、直後に加熱炉を
270℃まで加熱し、GC 分析を開始します。）
分離カラム　：UACW（polyethylenglycol, PEG20M）
30 m（0.25 i.d.）0.25 µm film（フロンティア・ラボ製）
カラム流量　：1 mL/min, スプリット比： 1/100

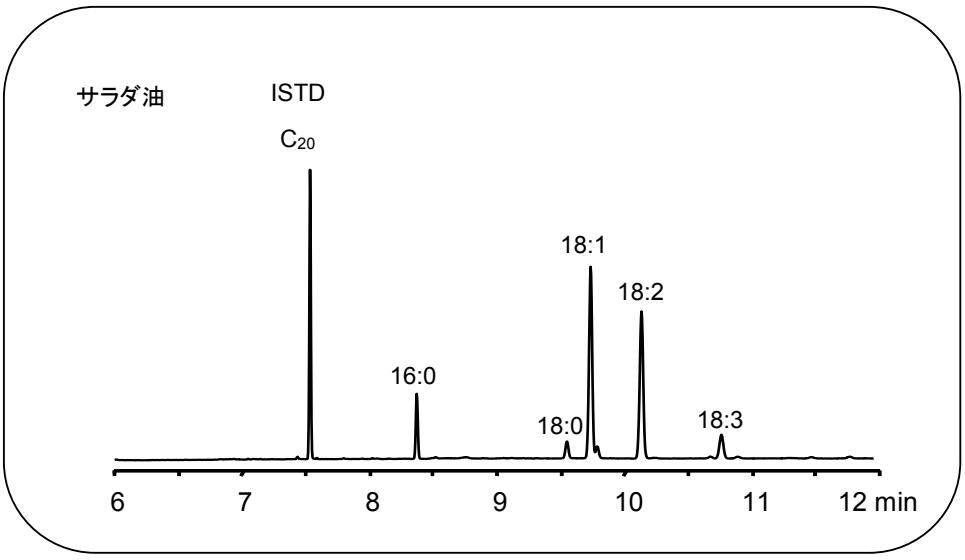


Fig. 6.1 マイクロ反応サンプラーを用いたサラダ油の反応生成物のクロマトグラム

第 7 章 トラブルシューティング

この章では、On-line マイクロ反応サンプラー使用時のトラブルの症状と、それらに対する対策について説明します。 各現象は、GC/MS に原因が由来する可能性もありますので、それらの取扱説明書も併せてご参照ください。 対策を講じても問題が解決しない場合や、ここに述べられていない現象や故障が発生した場合は、弊社代理店または、弊社までご連絡ください。

現象	原因	対策
ピーク強度が低い、またはピークが出ない	ガラスカプセルの封管が不十分	封管しなおす
サンプラーの押し下げ時の、動きが硬い。 サンプラーを取り外すとき、ネジが硬くてまわしにくい。	パイロライザーのニードルに、破砕したガラスの粉末が詰まり、加熱炉内の圧力が高い	ニードルをクリーニングまたは交換する
ガラスカプセルが、反応チャンバーに入らない	反応チャンバー内に破砕したガラス片が残っている	破砕したガラス片を取り除く
	封管の際にガラスカプセルの溶融部分が大きくなった	封管しなおす

消耗部品リスト

名 称	部品番号	備 考
反応ガラスカプセル B	PY1-5113	反応ガラスカプセル、40 本入り
オーリング S4	UV1-7701	10 個入り
オーリング S3	PY1-5319	20 個入り
反応チャンバー	PY1-5311	1 個
ステンレス製熱分解管	PY1-3321	1 本